

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-010617

(43)Date of publication of application : 14.01.2003

(51)Int.Cl.

B01D 39/20

B01D 39/00

C04B 38/06

(21)Application number : 2001-204725

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD  
TOKUYAMA SEKISUI IND CORP

(22)Date of filing : 05.07.2001

(72)Inventor : OMURA TAKAHIRO  
FURUKAWA TOSHIHARU  
KAWAGUCHI YASUHIRO

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR POROUS CERAMIC FILTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a porous ceramic filter to which a low thermal expanding property and a thermal impact-resistant property are imparted and in which a porosity is enhanced.

SOLUTION: The porous ceramic filter is obtained by molding a predetermined molded body from a ceramic composition containing silicon carbide powders as a main component and hollow polymer particles as a pore-forming agent and calcining the molded body.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the porosity ceramic filter characterized by calcinating this Plastic solid after using silicon carbide powder as a principal component and carrying out size enlargement of the predetermined Plastic solid from the ceramic constituent which contains a hollow polymer particle as an ostomy agent.

[Claim 2] The manufacture approach of a porosity ceramic filter according to claim 1 that an ostomy agent is characterized by consisting of mean particle diameter of 5-100 micrometers, and a hollow polymer particle beyond 10% compressive strength 1.5MPa.

[Claim 3] The manufacture approach of the porosity ceramic filter according to claim 1 or 2 which consists of a hollow polymer particle to which an ostomy agent has two or more hollow holes, and is characterized by the aperture of this hollow hole being 0.5 or less times of a hollow polymer particle outer diameter.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a porosity ceramic filter of having high porosity and high thermal resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the septum of the honeycomb structure object which made silicon carbide (SiC) powder sinter is used as a porous ceramic filter as a vesicular structure, and nothing and the filter for particle uptake of the exhaust gas which the porosity honeycomb filter which gave the filtering function to fluids, such as gas, by making such a septum pass is proposed variously, for example, is discharged from a diesel rolling stock (diesel particulate filter).

[0003] In such a porosity honeycomb filter, it is a very important factor for a porous average pore diameter (for it to be called a pore diameter below) and porous porosity to opt for the engine performance of a filter, and if it is in the porosity ceramic filter like a diesel particulate filter, from the relation of the collection efficiency of a particle, a pressure loss, and uptake time amount, a pore diameter is large and a filter with large porosity is desired.

[0004] Conventionally, control of a ceramic filter pore diameter has been performed by choosing suitably the aggregate particle diameter of the ceramic constituent used as a raw material. In order to improve the filter engine performance, as an approach of controlling a pore diameter, the approach of adding an organic macromolecule to a ceramic constituent etc. is proposed, for example (JP,2000-288325,A). The surface part is crushed, the SiC powder which has the particle size distribution to which mean particle diameter is 100-150 micrometers, and 90 % of the weight or more exists in JP,3-215374,A within \*\*20% of mean particle diameter as an approach of raising porosity on the other hand, for example is connected mutually, and after carrying out shaping compression so that it may remain in a Plastic solid, without the interior collapsing, the approach of calcinating is proposed.

[0005] However, by these approaches, since association of the SiC particle which constitutes a porous body is based only on particle growth of a SiC particle, when porosity became high, the mechanical strength became small and there was a problem that it was difficult to reconcile porosity and a strength property. Moreover, although the approach of adding ostomy agents, such as graphite, was also common, when it was going to raise porosity further and the ostomy agent was used so much, while firing time extended and the production process took long duration, in the case of a SiC constituent especially with a high burning temperature, a big distortion started the Plastic solid by the increment in heat of combustion, and there was a problem that a crack arose in a Plastic solid. Therefore, while giving low-fever expansibility and thermal shock resistance, the manufacture approach of the porosity filter which can raise porosity is demanded.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the porosity ceramic filter which raised porosity while giving low-fever expansibility and thermal shock resistance in view of the above-mentioned trouble.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons are related with the trouble of these various kinds for the purpose of solving the above-mentioned technical problem. The result to which

examination was wholeheartedly come in piles about the manufacture approach of the porosity ceramic filter which can fully be satisfied, By calcinating, after using silicon carbide powder as a principal component and carrying out size enlargement of the predetermined Plastic solid from the ceramic constituent using the hollow polymer particle as an ostomy agent, it finds out that the porosity ceramic filter which raised porosity without heat deformation is obtained, and came to complete this invention.

[0008] That is, this invention uses silicon carbide powder as a principal component, and after it fabricates a predetermined Plastic solid from the ceramic constituent which contains a hollow polymer particle as an ostomy agent, it is characterized by calcinating this Plastic solid.

[0009] Hereafter, this invention is explained in more detail. In this invention, in order to obtain a porosity ceramic filter, silicon carbide (SiC) powder is used as a principal component, and the ceramic constituent which contains a hollow polymer particle as an ostomy agent is used. In the above-mentioned ceramic constituent, since the reinforcement of the ceramic Plastic solid after baking will fall if many [ if too few, sufficient porosity will not be obtained, and / too ] although not limited, as for especially the addition of a hollow polymer particle, it is desirable to consider as 10 - 50 % of the weight among this constituent.

[0010] As the above-mentioned hollow polymer particle, what is the mean particle diameter of 5-100 micrometers and 1.5 or more MPas of 10% compressive strength is desirable. If mean particle diameter becomes smaller than 5 micrometers, the pole diameter of the porosity ceramic filter obtained becomes small, the pressure loss of a filter will increase and uptake time amount will become short. On the other hand, if mean particle diameter becomes larger than 100 micrometers, the pole diameter of a ceramic filter becomes large, and although the pressure loss of a filter decreases, collection efficiency will fall.

[0011] Moreover, in the phase which carries out size enlargement of the ceramic constituent to a predetermined Plastic solid, in order to prevent a hollow polymer particle breaking according to mechanical shearing force, it is desirable that 10% compressive strength is 1.5 or more MPas.

[0012] Furthermore, also in the empty capsid of the same voidage, by using the hollow polymer particle which has a header and two or more holes for the empty capsid which has logy [ of the shape of a honeycomb which consists of two or more holes / MORUHO ] surpassing compressive strength as an ostomy agent, the particle destroyed by the forming process of a filter can decrease, and porosity can be raised.

[0013] Especially as an approach of manufacturing the above-mentioned hollow polymer particle, although not limited, the manufacture approach which consists of the following suspension polymerization and two processes of desolventization is desirable. That is, a non-polymerization nature organic solvent is mixed to the mixed monomer which consists of a hydrophilic monomer, a polyfunctional monomer, and other monomers, and a monomer solution is prepared, and the polymerization of the back monomer component which made this monomer solution suspend in a polar solvent is carried out, and it consists of the 1st process which obtains the polymer particle which connotes the above-mentioned non-polymerization nature organic solvent, and the 2nd process which obtains a hollow polymer particle by removing the organic solvent in a polymer particle. In the above-mentioned manufacture approach, although especially a polymerization method is not limited, since control of particle diameter tends to form the particle which connotes an effective opening easily, it is desirable to use a suspension-polymerization method.

[0014] Since the hydrophilic monomer which constitutes the above-mentioned monomer component has the high compatibility over a polar solvent compared with an organic solvent, into the suspension oil droplet of a monomer solution, it is considered to carry out localization to an oil droplet interface, and forms the skin of a hollow polymer particle by the polymerization as a result. That whose solubility to water is 1 % of the weight or more as the above-mentioned hydrophilic monomer is desirable. For example, methyl (meta) acrylate, acrylonitrile (meta), Acrylamide, an acrylic acid (meta), glycidyl (meta) acrylate, (Meta) 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, Vinylpyridine, 2-acryloyloxyethyl phthalic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, dimethylamino methyl methacrylate, etc. are mentioned, and they are methyl methacrylate, an acrylic acid (meta), 2-hydroxyethyl methacrylate, etc. preferably. These can be used combining independent or two sorts or more.

[0015] Since a hollow polymer particle skin will not fully be formed but the voidage of a hollow polymer particle will fall if too few, the amount of the above-mentioned hydrophilic monomer used is 30 - 99.9 % of the weight preferably [ being used ten to 99.9% of the weight in a monomer component ], and more preferably.

[0016] The polyfunctional monomer which constitutes the above-mentioned monomer component is added in order to improve the compressive strength-proof of a particle, and di(meth)acrylate, Tori (meta) acrylate, etc. are used suitably. As the above-mentioned di(meth)acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned Tori (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, PENTA ERIS toe RUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0017] Moreover, as polyfunctional monomers other than the above, divinyl compounds, such as JI, such as PENTA ERIS toll tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa methacrylate, diallyl phthalate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diaryl succinate, and triallyl isocyanurate, or a triaryl compound, a divinylbenzene, and a butadiene, etc. are mentioned, for example.

[0018] These polyfunctional monomers can be used combining independent or two kinds or more.

[0019] The amount of the above-mentioned polyfunctional monomer used is 0.3 - 5 % of the weight preferably [ if too few, the compressive strength-proof of a hollow polymer particle is not enough, and / since condensation of a particle will occur during a polymerization if many / too / being used 0.1 to 30% of the weight in a monomer component ], and more preferably.

[0020] The monomer of others which constitute the above-mentioned monomer component Although it is added in order to improve a mechanical strength, chemical resistance, and a moldability, and especially a class is not limited For example, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, cumyl methacrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Mistake CHIRIRU (meta) acrylate, palmityl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as stearyl (meta) acrylate; Styrene, Halogen content monomers, such as vinyl ester; vinyl chlorides, such as aromatic series vinyl monomer; vinyl acetate, such as alpha methyl styrene, p-methyl styrene, and p-chloro styrene, and propionic-acid vinyl, and a vinylidene chloride; ethylene, a propylene, a butadiene, etc. are mentioned. These can be used combining independent or two kinds or more.

[0021] If there is too much amount of the above and other monomers used, in order to check that reduce the hydrophilic property of a monomer component and the outer wall of a hollow polymer particle is formed, in a monomer component, 89.9 or less % of the weight is desirable, and is 69.9 or less % of the weight more preferably.

[0022] Although it is desirable to carry out localization into the suspension oil droplet of a monomer solution in an oil droplet core as for the non-polymerization nature organic solvent added by the above-mentioned monomer component, it is desirable that the solubility to water shows 0.2 or less % of the weight of hydrophobicity and especially the class is not limited, butane, a pentane, a hexane, a cyclohexane, toluene, a xylene, etc. are used suitably, for example. Especially, volatile high butane, a pentane, a hexane, and a cyclohexane are more desirable.

[0023] Since a grain child's voidage which is becomes low, voidage will become high too much if many [ too ], and the reinforcement of a particle falls, the addition of the above-mentioned non-polymerization nature organic solvent has the desirable 1 - 400 weight section to the monomer component 100 weight section, and is the 10 - 200 weight section more preferably.

[0024] In the manufacture approach of the porosity ceramic filter of this invention, first, talc powder components, such as talc and glow talc, the silica powder represented with amorphous silica, an ostomy agent, a kaolin, a temporary-quenching kaolin, boron oxide, an alumina, an aluminum hydroxide, etc. are suitably blended with SiC powder as a minerals binding material, and the ceramic constituent which uses SiC powder as a principal component is prepared. Especially the loadings of the minerals binding material to the above-mentioned SiC powder are not limited, but are suitably determined by the quality of a hollow polymer particle etc.

[0025] Thus, a plasticizer, a binder, etc. are added to the prepared ceramic constituent like a conventional method, and it is plasticized, and is made with the raw material for extrusion molding

in which size enlargement is possible. Using this raw material, after carrying out extrusion molding to the honeycomb Plastic solid of a predetermined configuration etc., it dries, and subsequently the porosity ceramic filter made into the purpose is manufactured by calcinating that dry matter at the temperature of 1600-2200 degrees C.

[0026] (Operation) By the manufacture approach of this invention, being able to aim at improvement in porosity and thermal shock resistance, and maintaining high collection efficiency, while giving low-fever expansibility to a porosity ceramic filter by blending a hollow polymer particle with a ceramic constituent as an ostomy agent, the rise of pressure loss is controlled and the filter in which effective extension of uptake time amount is possible can be given. That is, by transposing the organic particle which is the conventional ostomy agent to the hollow polymer particle of this weight, the volume which an ostomy agent occupies increases and can aim at improvement in porosity. Moreover, when it replaces by the hollow polymer particle of this volume, the heat of combustion of the particle at the time of baking decreases, and since distortion concerning ceramic mold goods becomes small, its thermal shock resistance improves while low-fever expansibility is given.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the example of this invention is explained, it is not limited to the following example.

- After mixing and agitating the monomer component, non-polymerization nature organic solvent, and polymerization initiator of the loadings shown in the preparation table 1 of a hollow polymer particle and preparing a monomer solution, ion exchange water (50% of the weight of the amount of all [ used ]) and a dispersant were added, it agitated with the homogenizer, and the suspension monomer solution was prepared. On the other hand, the sodium chloride, the sodium nitrite, hydrochloric acid, and sodium hydroxide of the loadings shown in the remaining ion exchange water and Table 1 were supplied to 20l. curing units equipped with the agitator, the jacket, the reflux condenser, and the thermometer, and churning was started to them. Subsequently, after having poured in nitrogen, having returned the pressure to atmospheric pressure, after decompressing the inside of curing units and performing deoxidation in a container, and making the interior into nitrogen-gas-atmosphere mind, the above-mentioned suspension monomer solution was added collectively, the temperature up of the curing units was carried out to 80 degrees C, and the polymerization was started. After ending the polymerization in 5 hours and setting the aging period of 1 hour succeedingly, curing units were cooled to the room temperature. After dehydrating a slurry in centering, the vacuum drying removed the organic solvent, and hollow polymer particle (a) - (e) was obtained.

[0028] - The solid polymer (particle f) fizz particle ("F-85D" by the Matsumoto fats-and-oils company) was heated for 1 minute at 170 degrees C, and the polymer particle of the solid made to foam was used.

[0029] The above-mentioned hollow polymer particle (a) About - (e) and a solid particle (f), the following performance evaluation was performed and the result was shown in Table 1.

(1) The laser diffraction particle-size-distribution meter "LA-910" by mean-particle-diameter Horiba, Ltd. was used, and the volume mean particle diameter of a hollow polymer particle was measured. Three places were sampled from the location of the arbitration of a particle, and the average was used.

[0030] (2) The equatorial cross section of an internal MORUHO logy hollow polymer particle was cut into the thin film, and logy [ internal MORUHO ] was observed with the transmission electron microscope.

[0031] (3) Ratio (= hollow aperture / particle outer diameter)

The hollow aperture (about the hollow hole of all in a particle, the average of the diameter of the longest and the diameter of the shortest was measured, and the average was used) was measured about ten particles chosen as arbitration, and the ratio (= a hollow aperture / particle outer diameter) to a particle outer diameter (the above-mentioned mean particle diameter was used) was calculated.

[0032] (4) The porosimeter made from voidage AMUKO "2000" was used, and the voidage of a hollow polymer particle was measured. The enclosure mercury pressure force was made into 2,000kg/cm<sup>2</sup>, and the hollow polymer particle sample sampled 0.5g from the location of arbitration

was used for evaluation.

[0033] (5) The minute compression tester "MCTM-500" by compressive strength-proof Shimadzu Corp. was used, and 10% compressive strength of a hollow polymer particle was measured.

[0034]

[Table 1]

中空ポリマー粒子の種類			(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
中空 ポリ マー 粒 子  (重量部)	親水性 モノマー	MMA	39	45	45	45	70	P-85D 170℃ 1分間 加熱
		MAC	—	—	—	4.2	—	
	その他のモノマー	IBM	10.3	24.2	24.2	20	2.9	
	多官能性 モノマー	TMP	—	0.8	0.8	0.8	—	
		DPR	0.7	—	—	—	1	
	有機溶剤	ペンタン	30	30	30	30	—	
		ヘキサン	20	—	—	—	—	
	重合開始剤	AIBN	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	分散剤	コロイダルシリカ	40	—	30	—	40	
		リン酸カルシウム	—	30	—	30	—	
		ポリビニルピロリドン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	添加剤	塩化ナトリウム	20	20	20	20	20	
		亜硝酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		塩酸	0.2	—	0.15	—	0.2	
		水酸化ナトリウム	—	0.1	0.1	0.1	—	
	水		209	209	209	209	209	
性能 評価	平均粒径 (μm)		12.5	10.9	55.4	9.3	14.3	34.5
	粒子内部モルホロジー		多孔性	多孔性	多孔性	単孔性	無孔性	単孔性
	比 (中空孔径/粒子外径)		0.04	0.04	0.03	0.74	—	0.98
	空隙率 (%)		53.2	32.4	34.4	34.2	2.8	測定不能
	10%圧縮強度 (MPa)		4.92	6.71	6.58	3.11	34.7	0.24

[0035] The component used all over Table 1 is as follows.

MMA: Methyl methacrylate, MAC: methacrylic-acid IBM: isobutyl methacrylate

TMP: trimethylolpropane triacrylate DPR: dipentaerythritol hexaacrylate

azobisisobutyronitrile: azobisisobutyronitril PVP: polyvinyl-pyrrolidone colloidal silica, a calcium phosphate: 20-% of the weight water-solution hydrochloric-acid: 35-% of the weight water solution

[0036] (Examples 1-4, example 1 of a comparison) The methyl cellulose 15 weight section and addition water were added and kneaded to the ceramic constituent 100 weight section which added the hollow polymer particle 30 weight section shown in Table 2, and was mixed to the inorganic mixture 70 weight section which consists of 90 % of the weight of SiC(s), 5 % of the weight of boron oxide, 2 % of the weight of kaolins, and 3 % of the weight of aluminas, and it considered as the plastic matter in which extrusion molding is possible. subsequently, each obtained plastic matter -- a well-known extrusion method -- size enlargement -- carrying out -- rib thickness: 430 micrometer and the number of cells -- 16 piece/cm<sup>2</sup> The cylindrical shape honeycomb structure object (diameter: 118mm and height: 152mm) which it has was produced. Next, after drying this honeycomb structure object, the temperature up was carried out to 500 degrees C with the programming rate of 40 degrees C/o'clock, and the cleaning process was performed for 1 hour, and further, it held for 2 hours, and calcinated at 2100 degrees C, under the inert gas ambient atmosphere, and the porosity ceramic filter was obtained.

[0037] (Example 2 of a comparison) As an ostomy agent, the porosity ceramic filter was obtained like the example 2 except having used the polymer particle (f) of a solid.

[0038] About the porosity ceramic filter obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison, the following performance evaluation was performed and the result was shown in Table 2.

(5) The coefficient of thermal expansion of the height direction (A-axis) and the cylinder diameter direction (B shaft) was measured using "TMA100" by coefficient-of-thermal-expansion Seiko Instruments. Measurement temperature was made into 40-800 degrees C, and the programming rate was made in 40 degrees C/o'clock.

[0039] (6) It measured by the same approach as porosity voidage. The sample used the obtained filter as it was.

[0040]

[Table 2]

		実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
造 孔 剤	種 類	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
	セラミック組成物中の割合 (重量%)	30	30	30	30	30	30
フ ィ ル タ	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	A 軸	0.46	0.60	0.61	0.60	0.82
		B 軸	0.82	1.15	1.12	1.14	1.32
	気 孔 率 (%)	58	54	54	53	48	49

[0041]

[Effect of the Invention] The manufacture approach of the porosity ceramic filter of this invention is an above-mentioned configuration, and by using a hollow polymer particle as an ostomy agent, its porosity is high and it can obtain a porosity ceramic filter with high thermal shock resistance. Therefore, especially the obtained porosity ceramic filter is suitably used as a diesel particulate filter.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

WRITTEN AMENDMENT

---

----- [a procedure revision]

[Filing Date] July 23, Heisei 14 (2002. 7.23)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0016

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0016] The polyfunctional monomer which constitutes the above-mentioned monomer component is added in order to improve the compressive strength-proof of a particle, and di(meth)acrylate, Tori (meta) acrylate, etc. are used suitably. As the above-mentioned di(meth)acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned Tori (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0017

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0017] Moreover, as polyfunctional monomers other than the above, divinyl compounds, such as JI, such as pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, diallyl phthalate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diaryl succinate, and triallyl isocyanurate, or a triaryl compound, a divinylbenzene, and a butadiene, etc. are mentioned, for example.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-10617  
(P2003-10617A)

(43)公開日 平成15年1月14日(2003.1.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
39/00		39/00	B
C 0 4 B 38/06		C 0 4 B 38/06	E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-204725(P2001-204725)

(22)出願日 平成13年7月5日(2001.7.5)

(71)出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71)出願人 000224949  
徳山積水工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 大村 貴宏  
山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業  
株式会社内

(74)代理人 100102956  
弁理士 九十九 高秋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質セラミックフィルタの製造方法

(57)【要約】

【課題】 低熱膨張性及び耐熱衝撃性を付与すると共に、気孔率を向上させた多孔質セラミックフィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】 炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を成形した後、該成形体を焼成することにより多孔質セラミックフィルタを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を賦形した後、該成形体を焼成することを特徴とする多孔質セラミックフィルタの製造方法。

【請求項2】 造孔剤が、平均粒径5～100 $\mu$ m、10%圧縮強度1.5MPa以上の中空ポリマー粒子からなることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックフィルタの製造方法。

【請求項3】 造孔剤が複数個の中空孔を有する中空ポリマー粒子からなり、該中空孔の孔径が中空ポリマー粒子外径の0.5倍以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質セラミックフィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高気孔率と高耐熱性を有する多孔質セラミックフィルタの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、多孔質のセラミックフィルタとして、炭化珪素(SiC)粉末を焼結せしめたハニカム構造体の隔壁を多孔質構造となし、このような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタが種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ(ディーゼルパティキュレートフィルタ)として実用されている。

【0003】このような多孔質ハニカムフィルタにおいては、多孔質の平均細孔径(以下細孔径と呼ぶ)及び気孔率がフィルタの性能を決定するための非常に重要な因子であり、ディーゼルパティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあっては、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれている。

【0004】従来より、セラミックフィルタ細孔径の制御は、原料となるセラミック組成物の骨材粒子径を適宜選択することにより行われてきた。フィルタ性能を改善するために、細孔径を制御する方法としては、例えば、セラミック組成物に有機高分子を添加する方法などが提案されている(特開2000-288325号公報)。一方、気孔率を向上させる方法としては、例えば、特開平3-215374号公報に、平均粒径が100～150 $\mu$ mで、平均粒径の $\pm 20\%$ 以内に90重量%以上が存在する粒度分布を有するSiC粉末を、その表面部分が潰れて相互に連結し、かつその内部は潰れずに成形体中に残存するように成形圧縮した後、焼成する方法が提案されている。

【0005】しかしながら、これらの方法では、多孔質体を構成するSiC粒子の結合が、SiC微粒子の粒子成長のみによるものであるから、気孔率が高くなると機

械的強度が小さくなり、気孔率と強度特性を両立させるのが難しいという問題があった。また、グラファイト等の造孔剤を添加する方法も一般的であるが、気孔率をさらに向上させようとして、造孔剤を多量に使用すると、焼成時間が延長して製造工程に長時間を要すると共に、特に焼成温度の高いSiC組成物の場合、燃焼熱の増加により成形体に大きな歪みがかかり、成形体にクラックが生じるという問題があった。従って、低熱膨張性及び耐熱衝撃性を付与すると共に、気孔率を向上させることが可能な多孔質フィルタの製造方法が要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点に鑑み、低熱膨張性及び耐熱衝撃性を付与すると共に、気孔率を向上させた多孔質セラミックフィルタの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することを目的として、本発明者らはそれら各種の問題点に関し、十分に満足できるような多孔質セラミックフィルタの製造方法について鋭意検討を重ねてきた結果、炭化珪素粉末を主成分とし、中空ポリマー粒子を造孔剤として用いたセラミック組成物から所定の成形体を賦形した後焼成することにより、熱変形なく気孔率を向上させた多孔質セラミックフィルタが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を成形した後、該成形体を焼成することを特徴とする。

【0009】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明では多孔質セラミックフィルタを得るために、炭化珪素(SiC)粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物が用いられる。上記セラミック組成物において、中空ポリマー粒子の添加量は、特に限定されないが、少なすぎると十分な気孔率が得られず、多すぎると焼成後のセラミック成形体の強度が低下するため、該組成物中10～50重量%とするのが好ましい。

【0010】上記中空ポリマー粒子としては、平均粒径5～100 $\mu$ m、10%圧縮強度1.5MPa以上であるものが好ましい。平均粒径が5 $\mu$ mより小さくなると、得られる多孔質セラミックフィルタの細孔径が小さくなり、フィルタの圧力損失が増大して捕集時間が短くなる。一方、平均粒径が100 $\mu$ mより大きくなると、セラミックフィルタの細孔径が大きくなり、フィルタの圧力損失は減少するが捕集効率は低下する。

【0011】また、セラミック組成物を所定の成形体に賦形する段階で、機械的剪断力により中空ポリマー粒子が破壊するのを防ぐため、10%圧縮強度が1.5MPa以上であることが好ましい。

【0012】さらに、同じ空隙率の中空粒子においても、複数の空孔からなるハニカム状のモルホロジーを有する中空粒子が圧縮強度に優れることを見出し、複数孔を有する中空ポリマー粒子を造孔剤として用いることにより、フィルタの成形過程で破壊される粒子が減少し、気孔率を向上させることができる。

【0013】上記中空ポリマー粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、下記の懸濁重合および脱溶剤の2つの工程からなる製造方法が好ましい。即ち、親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーからなる混合モノマーに、非重合性有機溶剤を混合してモノマー溶液を調製し、このモノマー溶液を極性溶媒に懸濁せしめた後モノマー成分を重合し、上記非重合性有機溶剤を内包するポリマー粒子を得る第1の工程と、ポリマー粒子中の有機溶剤を除去することにより中空ポリマー粒子を得る第2の工程から構成される。上記製造方法において、重合方法は特に限定されないが、粒子径の制御が容易で、かつ有効な空隙を内包する粒子を形成し易いことから懸濁重合法を用いるのが好ましい。

【0014】上記モノマー成分を構成する親水性モノマーは、有機溶剤に比べて極性溶媒に対する親和性が高いため、モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴界面に局在すると考えられ、結果的に重合により中空ポリマー粒子の外壁面を形成する。上記親水性モノマーとしては水に対する溶解度が1重量%以上であるものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルアミノメチルメタクリレート等が挙げられ、好ましくは、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等である。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0015】上記親水性モノマーの使用量は、少なすぎると中空ポリマー粒子外壁面が十分に形成されず、中空ポリマー粒子の空隙率が低下するため、モノマー成分において10~99.9重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは30~99.9重量%である。

【0016】上記モノマー成分を構成する多官能性モノマーは、粒子の耐圧縮強度を改善する目的で添加され、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。上記ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。上記トリ(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリ

メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレノキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0017】また、上記以外の多官能性モノマーとしては、例えば、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジもしくはトリアリル化合物、ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物などが挙げられる。

【0018】これらの多官能性モノマーは、単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0019】上記多官能性モノマーの使用量は、少なすぎると中空ポリマー粒子の耐圧縮強度が十分でなく、多すぎると重合中に粒子の凝集が発生するため、モノマー成分において0.1~30重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは0.3~5重量%である。

【0020】上記モノマー成分を構成するその他のモノマーは、機械的強度、耐薬品性及び成形性を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミルメタクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミステリル(メタ)アクリレート、バルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；エチレン、プロピレン、ブタジエン等が挙げられる。これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】上記その他のモノマーの使用量は、多すぎるとモノマー成分の親水性を低下させ、中空ポリマー粒子の外壁が形成されるのを阻害するため、モノマー成分において89.9重量%以下が好ましく、より好ましくは69.9重量%以下である。

【0022】上記モノマー成分に添加される非重合性有機溶剤は、モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴中心部に局在することが望ましく、水に対する溶解度が0.2重量%以下の疎水性を示すことが好ましく、その種類は特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。中でも、揮発性の高いブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンがより好ましい。

【0023】上記非重合性有機溶剤の添加量は、少なすぎると粒子の空隙率が低くなり、多すぎると空隙率が高くなりすぎて粒子の強度が低下するため、モノマー成分

100重量部に対して1~400重量部が好ましく、より好ましくは10~200重量部である。

【0024】本発明の多孔質セラミックフィルタの製造方法において、まず、SiC粉末に、無機質結合材としてタルク、焼タルク等のタルク粉末成分、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末、造孔剤、カオリン、仮焼カオリン、酸化硼素、アルミナ、水酸化アルミニウム等を適宜配合して、SiC粉末を主成分とするセラミック組成物を調製する。上記SiC粉末に対する無機質結合材の配合量は特に限定されず、中空ポリマー粒子の品質等によって適宜決定される。

【0025】このように調製されたセラミック組成物には、従来法と同様に可塑剤や粘結剤等が加えられて可塑化され、賦形可能な押出成形用原料となされる。この原料を用いて、所定形状のハニカム成形体等に押出成形した後乾燥し、次いで、その乾燥物を1600~2200℃の温度で焼成することにより、目的とする多孔質セラミックフィルタを製造する。

【0026】(作用) 本発明の製造方法では、セラミック組成物に造孔剤として中空ポリマー粒子を配合することにより、多孔質セラミックフィルタに低熱膨張性を付与すると共に、気孔率及び耐熱衝撃性の向上を図ることができ、高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、捕集時間の効果的な延長が可能なフィルタを与え得る。即ち、従来の造孔剤である有機粒子を同重量の中空ポリマー粒子に置き換えることによって、造孔剤が占める体積は増大し、気孔率の向上を図ることができる。また、同体積の中空ポリマー粒子で置き換えた場合、焼成時における粒子の燃焼熱は減少し、セラミック成形品にかかる歪みが小さくなるため、低熱膨張性が付与されると共に耐熱衝撃性が向上する。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明するが、下記の例に限定されるものではない。

#### ・中空ポリマー粒子の調製

表1に示した配合量の、モノマー成分、非重合性有機溶剤及び重合開始剤を混合・攪拌してモノマー溶液を調製した後、イオン交換水(全使用量の50重量%)及び分散剤を添加し、ホモジナイザーにて攪拌して懸濁モノマー溶液を調製した。一方、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20リットルの重合器に、残りのイオン交換水、表1に示した配合量の塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、塩酸及び水酸化ナトリウムを投

入して、攪拌を開始した。次いで、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素を注入して圧力を大気圧まで戻し、内部を窒素雰囲気とした後、上記懸濁モノマー溶液を一括して添加し、重合器を80℃まで昇温し重合を開始した。5時間で重合を終了し、引き続き1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。スラリーをセントルにて脱水した後真空乾燥により有機溶剤を除去し、中空ポリマー粒子(a)~(e)を得た。

#### 10 【0028】・中空ポリマー粒子(f)

発泡性粒子(松本油脂社製「F-85D」)を170℃にて1分間加熱し、発泡させた中空のポリマー粒子を使用した。

【0029】上記中空ポリマー粒子(a)~(e)及び中空粒子(f)について、下記性能評価を行い、その結果を表1に示した。

##### (1) 平均粒径

堀場製作所社製レーザー回折粒度分布計「LA-910」を使用して、中空ポリマー粒子の体積平均粒径を測定した。粒子の任意の場所から3ヶ所サンプリングし、その平均値を用いた。

##### 【0030】(2) 内部モルホロジー

中空ポリマー粒子の赤道断面を薄膜にカットし、透過型電子顕微鏡にて内部モルホロジーを観察した。

##### 【0031】(3) 比(=中空孔径/粒子外径)

任意に選んだ10個の粒子について中空孔径(粒子中の全ての中空孔について、最長径および最短径の平均値を計測し、その平均値を用いた)を計測し、粒子外径(上記平均粒径を用いた)に対する比(=中空孔径/粒子外径)を計算した。

#### 30 【0032】(4) 空隙率

アムコ社製ポロシメーター「2000」を使用して、中空ポリマー粒子の空隙率を測定した。封入水銀圧力は2,000kg/cm<sup>2</sup>とし、任意の場所から0.5gサンプリングした中空ポリマー粒子サンプルを評価に用いた。

##### 【0033】(5) 耐圧縮強度

島津製作所社製微小圧縮試験機「MCTM-500」を使用して、中空ポリマー粒子の10%圧縮強度を測定した。

【0034】

【表1】

中空ポリマー粒子の種類		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
中空 ポリ マー 粒 子 (重量部)	親水性 モノマー	MMA	39	45	45	45	70
		MAC	—	—	—	4.2	—
	その他のモノマー	IBM	10.3	24.2	24.2	20	2.9
	多官能性 モノマー	TMP	—	0.8	0.8	0.8	—
		DPR	0.7	—	—	—	1
	有機溶剤	ペンタン	30	30	30	30	—
		ヘキサン	20	—	—	—	—
	重合開始剤	AIBN	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		コロイダルシリカ	40	—	30	—	40
	分散剤	リン酸カルシウム	—	30	—	30	—
		ポリビニルピロリドン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	添加剤	塩化ナトリウム	20	20	20	20	20
		亜硝酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		塩酸	0.2	—	0.15	—	0.2
		水酸化ナトリウム	—	0.1	0.1	0.1	—
		水	209	209	209	209	209
性能 評価	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	125	109	55.4	9.3	14.3	34.5
	粒子内部モルホロジー	多孔性	多孔性	多孔性	単孔性	無孔性	単孔性
	比 (中空孔径/粒子外径)	0.04	0.04	0.03	0.74	—	0.98
	空隙率 (%)	53.2	32.4	34.4	34.2	2.8	数値不確
	10%圧縮強度 (MPa)	4.92	6.71	6.58	3.11	34.7	0.24

【0035】表1中で使用した成分は下記の通りである。

MMA：メチルメタクリレート、MAC：メタクリル酸

IBM：イソブチルメタクリレート

TMP：トリメチロールプロパントリアクリレート

DPE：ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

PVP：ポリビニルピロリドン

コロイダルシリカ、リン酸カルシウム：20重量%水溶液

塩酸：35重量%水溶液

【0036】(実施例1～4、比較例1) SiC90重量%、酸化硼素5重量%、カオリン2重量%及びアルミナ3重量%からなる無機混合物70重量部に対して、表2に示した中空ポリマー粒子30重量部を加えて混合したセラミック組成物100重量部に対して、メチルセルロース15重量部及び添加水を加えて混練し、押出成形可能な坯土とした。次いで、得られた各坯土を公知の押出成形法により賦形して、リブ厚：430 $\mu\text{m}$ 、セル数：16個/ $\text{cm}^2$ を有する直径：118mm、高さ：152mmの円筒形ハニカム構造体を作製した。次に、

このハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度40 $^{\circ}\text{C}/\text{時}$ で500 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して1時間脱脂工程を行い、さらに不活性ガス雰囲気下2100 $^{\circ}\text{C}$ で2時間保持して焼成し、多孔質セラミックフィルタを得た。

【0037】(比較例2) 造孔剤として、中実のポリマー粒子(f)を使用したこと以外は、実施例2と同様にして多孔質セラミックフィルタを得た。

【0038】上記実施例及び比較例で得られた多孔質セラミックフィルタについて、下記の性能評価を行い、その結果を表2に示した。

#### (5) 熱膨張係数

セイコーインスツルメンツ社製「TMA100」を用いて、高さ方向(A軸)及び円筒直径方向(B軸)の熱膨張係数を測定した。測定温度は40～800 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は40 $^{\circ}\text{C}/\text{時}$ とした。

#### 【0039】(6) 気孔率

空隙率と同様の方法で測定した。サンプルは得られたフィルタをそのまま使用した。

#### 【0040】

【表2】

			実 施 例				比 較 例	
			1	2	3	4	1	2
造 孔 剤	種 類		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
	セラミック組成物中の割合 (重量%)		30	30	30	30	30	30
フ ィ ル タ	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	A 軸	0.46	0.60	0.61	0.60	0.82	0.79
		B 軸	0.82	1.15	1.12	1.14	1.32	1.28
	気 孔 率 (%)		56	54	54	53	48	49

【0041】

【発明の効果】本発明の多孔質セラミックフィルタの製造方法は、上述の構成であり、造孔剤として中空ポリマー粒子を用いることにより、気孔率が高く、耐熱衝撃性\*

＊の高い多孔質セラミックフィルタを得ることができる。従って、得られた多孔質セラミックフィルタは、特にディーゼルバティキュレートフィルタとして好適に使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月23日(2002. 7. 23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記モノマー成分を構成する多官能性モノマーは、粒子の耐圧縮強度を改善する目的で添加され、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。上記ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。上記トリ(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリ※

※メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また、上記以外の多官能性モノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジもしくはトリアリル化合物、ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物などが挙げられる。

フロントページの続き

(72)発明者 古川 敏治  
山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業  
株式会社内

(72)発明者 川口 泰広  
山口県新南陽市開成町4560 徳山積水工業  
株式会社内

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 CA01 CB04  
CB06